

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

- (11) 5-209114 (A) (43) 20.8.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-14084 (22) 29.1.1992
 (71) TEIJIN LTD (72) TOSHIO HATAYAMA(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L67/02, C08K3/00, C08K3/22//C08L67/02, C08L63/00, C08L27/18

PURPOSE: To modify a polybutylene naphthalenedicarboxylate (PBN)-based resin into a resin having excellent mechanical strength, flame retardancy and fluidity and a little burr.

CONSTITUTION: PBN is blended with a brominated epoxy flame-retardant, an antimony pentoxide-based flame-retardant auxiliary, polytetrafluoroethylene resin obtained by emulsion polymerization and optionally an inorganic filler to give the objective composition.

(54) PACKING MATERIAL OF POLYESTER

- (11) 5-209116 (A) (43) 20.8.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-141446 (22) 2.6.1992 (33) JP (31) 91p.229815 (32) 4.6.1991
 (71) DU PONT MITSUI POLYCHEM CO LTD (72) YOSHIKAZU KUTSUWA(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L67/02, B65D65/40, C08F8/42, C08F210/02, C08L23/26//C08L67/02, C08L33/02

PURPOSE: To obtain a packing material of polyester having excellent fragrance retention, spreadability, impact resistance, etc., comprising an inner layer composed of a composition consisting of a specific copolymerized polyethylene terephthalate and an ethylene copolymer ionomer.

CONSTITUTION: A packing material has a layer, made of a composition comprising (A) 70-95 pts.wt. copolymerized polyethylene terephthalate which is derived from A₁: terephthalic acid and optionally isophthalic acid and A₂: ethylene glycol and cyclohexanedimethanol (molar ratio of the former/the latter of 95/5 to 75/25) and has 180-240°C endothermic peak by DSC and 10-40 joule/g endotherm, (B) 5-30 pts.wt. ionomer wherein COOH of ethylene/unsaturated carboxylic acid copolymer is at least partially neutralized with a metal cation (preferably bivalent ion), preferably further (C) a nonpolar ethylene (co)polymer (preferably straight-chain low-density polyethylene) and (D) an antioxidant, as an inner layer.

(54) RESIN COMPOSITION

- (11) 5-209119 (A) (43) 20.8.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-297672 (22) 9.10.1992 (33) JP (31) 91p.292078 (32) 11.10.1991
 (71) UNITIKA LTD (72) KENJI YASUE(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L67/03, C08L69/00

PURPOSE: To obtain a resin composition having transparency, high heat resistance, excellent mechanical strength, dimensional stability and moldability and improved heat-resistance aging properties and wet heat-resistant aging properties.

CONSTITUTION: The objective resin composition comprises 1-99wt.% polyarylate and 99-1wt.% polycarbonate, having ≤ 15 equivalents/10⁶g existing amount of carboxyl group, wherein the polyarylate is composed of a bisphenol component and an aromatic dicarboxylic acid component, the bisphenol consists of a mixture of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane or 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane alone, the aromatic dicarboxylic acid component is terephthalic acid and/or isophthalic acid and satisfies specific correlation formula.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-97841

⑬ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成4年(1992)3月30日
B 32 B 27/08		7258-4F	
27/32	1 0 1	8115-4F	
27/36			
C 08 L 23/04	LCM	7107-4J	
51/06	LLE	7142-4J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 積層体

⑯ 特 願 平2-215073

⑰ 出 願 平2(1990)8月16日

⑱ 発 明 者	石 井 重 徳	千葉県千葉市千城台西2-19-61
⑲ 発 明 者	伊 東 浩 史	千葉県千葉市都賀の台1-7-4
⑳ 出 願 人	三井・デュボンポリケ ミカル株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
㉑ 代 理 人	弁理士 山 口 和	

明 細 書

1. 発明の名称

積層体

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 共重合成分を3～20モル%含む変性ポリエチレンテレフタレート層

(B)

(B₁) 直鎖低密度ポリエチレン90～50重量%及び低結晶性もしくは非晶性のエチレン・α-オレフィン共重合体10～50重量%からなり、かついずれか一方又は双方の少なくとも一部が不飽和カルボン酸もしくはその無水物でグラフト変性されてなる樹脂成分70～95重量%と、

(B₂) 粘着付与樹脂5～30重量%

からなるエチレン重合体組成物層及び

(C) 結晶性エチレン重合体層

が順に形成されてなる積層体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、シール性、層間接着性に優れた積層体に関する。さらに詳しくは、紙、アルミニウム、ポリエステルなどを基材とするホット充填用の包装容器の内層兼ヒートシール層を形成させるのに好適な積層体に関する。

〔従来の技術〕

各種の果実飲料、乳酸菌飲料等の容器として多層の紙容器が広く使用されている。このような紙容器は、包装に際しヒートシールを行なうところから、ヒートシール性樹脂層を紙の内層に積層し使用されている。この際、ガスバリアー性や遮光性を高めるために、紙の内層にアルミニウム箔層を形成させ、さらにその内層にヒートシール性樹脂層を形成させる場合がある。いずれにしても、このようなヒートシール性樹脂として、従来はオレフィン系重合体が主として使用されていた。オレフィン系重合体はヒートシール性が優れているのみならず柔軟性にも優れており、折り曲げ加工などを行ってもピンホールの発生がないなど優れ

た特長を有している。しかしこのようなヒートシール層は同時に、飲食物等の内容物に直接接触する層となるが、この場合オレフィン系重合体は香気成分を吸着し易く、被包装物の種類によっては味や香りが変化するという欠点を有していた。

一方、ポリエチレンテレフタレート（以下PETという）は、保香性に優れているがヒートシール性に乏しく、前記のような紙容器内層用樹脂として用いるには不適当であった。またイソフタル酸の如き共重合成成分を相当量含有する変性PETは、ヒートシール性の面ではPETより優れているが、柔軟性、耐ピンホール性などに劣っているため、折り曲げ加工などを要する包装容器の内層用樹脂として使用するには困難を伴った。そこで本発明者らは、変性PETの有する優れたヒートシール性、保香性を生かし、かつ耐ピンホール性などの変性PETが有する欠点を改善した、ヒートシール材料について検討を行った。その結果、特定の3層構成の積層体とすることによって上記欠点が改善され、さらに紙やアルミニウムあ

るいはナイロン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルムなどへ積層する素材としても好適であることを見出し、特開平1-272400号において提案した。

この提案によれば香気成分を含有する飲食物等の包装に好適な積層体ができ、とくに紙やアルミニウム、あるいは、他のプラスチックフィルムに積層が容易であるため、種々の包装材料として優れたものであった。しかしながら、ホット充填を行うような包装材料として用いるときに、高温時の層間接着力の不足に基づくためか接着層が変形する場合があることが判明した。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者らは、上記事情に鑑み、上記先願発明の優れた利点を保持しつつ3層積層体の高温時の層間接着力を改善するための検討を行った。その結果、先願発明における接着性樹脂層となる中間層組成に若干の変更を加え、エチレン共重合樹脂成分として低結晶性もしくは非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体のほかに、直鎖低密度ポ

リエチレンを含有させ、かつこれら共重合体のいずれか一方又は双方の少なくとも一部を不飽和カルボン酸もしくはその無水物でグラフト変性させたものとするによりその目的が達成できることを見出し、本発明に到達した。従って本発明の目的は、香気性を有する飲食物等の包装、とくにホット充填用の包装に好適な積層体を提供することにある。

本発明の他の目的は、紙やアルミニウム、プラスチックフィルムなどに積層が容易であり、従ってヒートシール性、耐ピンホール性、保香性に優れた紙容器等を形成させうる新規な積層体を提供することにある。本発明の他の目的は、共押出法によって容易に製造可能な層間接着性に優れた積層体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、

(A) 共重合成成分を3～20モル%含む変性ポリエチレンテレフタレート層

(B)

(B₁) 直鎖低密度ポリエチレン90～50重量%及び低結晶性もしくは非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体10～50重量%からなり、かついずれか一方又は双方の少なくとも一部が不飽和カルボン酸もしくはその無水物でグラフト変性されてなる樹脂成分70～95重量%と、

(B₂) 粘着付与樹脂5～30重量%

からなるエチレン重合体組成物層及び

(C) 結晶性エチレン重合体層

が順に形成されてなる積層体である。

本発明において、包装材料として用いるときに直接飲食物等に接触する層、すなわちヒートシール層となる変性PETは、エチレングリコール単位及びテレフタル酸単位の外に、共重合成成分を3～20モル%、好ましくは5～15モル%の割合で共重合されているものである。共重合成成分はエチレングリコール単位及びテレフタル酸単位のいずれの側に含有させてもよく、あるいは双方に共

重合成分を含有させてもよいが、そのような共重合成分としては、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、p-オキシ安息香酸のような芳香族カルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸のような脂肪族又は脂環族カルボン酸、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のジオール類をあげることができる。これら共重合成分の中では、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール等がとくに好適である。これら変性PETとしては、融点が205~240℃程度であって、その極限粘度が0.5~1.4dl/g、とくに0.6ないし1.2dl/gのものが好ましい。共重合成分が3モル%より少ないと、ヒートシール性が悪く、ヒートシールした場合にシール強度の大きいものが得られない。また共重合成分が20モル%を超えると、柔軟性、伸び等が充分でなく、ピンホールや折り曲げ加工等による破損等が生じ易

く、2160g荷重におけるメルトフローレートが、0.1~50g/10分、とくに0.2~20g/10分のものを用いるのが好ましい。

一方、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体は、低結晶性又は非晶性のもので、X線回折法による結晶化度が30%以下、好ましくは20%以下のものである。該共重合体におけるエチレンと α -オレフィンの比率は、エチレンが60~90モル%、好ましくは70~85モル%に対し、 α -オレフィンが10~40モル%、好ましくは15~30モル%である。またその密度は0.900g/cm³未満、好ましくは0.860~0.895g/cm³である。ここに α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどを例示できるが、とくにプロピレン又は1-ブテンが好ましい。また該共重合体としては、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが、0.3~50g/10分、とくに0.5~20g/10分のものを用いるの

くなる。

変性PET層(A)には中間層としてエチレン重合体組成物層(B)を隣接して形成させるが、本発明においては、エチレン重合体組成物層(B)はエチレン重合体成分(B₁)と粘着付与樹脂(B₂)の2成分を必須成分とし、そして該エチレン重合体成分(B₁)は直鎖低密度ポリエチレンと低結晶性もしくは非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体からなり、かついずれか一方又は双方の少なくとも一部は不飽和カルボン酸もしくはその無水物でグラフト変性されているものである。

前記直鎖低密度ポリエチレンは、エチレンと少割合の α -オレフィンとの共重合体であって、密度が0.900~0.940g/cm³、好ましくは0.905~0.930g/cm³のものである。この共重合体における α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどから選択される。直鎖低密度ポリエチレンのX線による結晶化度は通常40%以上であり、また190

が、押出加工性、光学特性などの点で好ましい。

上記2種の共重合体のいずれか一方又は双方の少なくとも一部が不飽和カルボン酸もしくはその無水物でグラフト変性されている。すなわち、いずれか一方又は双方のグラフト変性された共重合体そのものを用いてもよいし、グラフト変性された共重合体と未変性の共重合体の組成物を用いてもよい。

いずれにしても(B₁)成分におけるグラフトされている不飽和カルボン酸もしくはその無水物の量が0.03~7重量%、好ましくは0.05~5重量%程度存在させるようにするのがよい。ここに不飽和カルボン酸もしくはその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、ナジック酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ナジック酸などを例示することができる。

直鎖低密度ポリエチレン成分とエチレン・ α -オレフィン共重合体成分の配合割合は、前者50~90重量%、好ましくは60~85重量%に対し後者10~50重量%、好ましくは15~40

重量%である。前者の使用割合が前記範囲より少ないと高温での接着強度が小さくなり、またその使用割合が前記範囲より多くなると常温での接着力が小さくなり光学特性が悪くなる。

(B₂)粘着付与樹脂としては、脂肪族系炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、ポリテルペン系樹脂、ロジン類、スチレン系樹脂、クマロン、インデン樹脂などが挙げられる。

脂肪族系炭化水素樹脂の例としては、1-ブテン、イソブチレン、ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、ビベリレンなどのC₄~C₈モノまたはジオレフィンを主成分とする重合体などが挙げられる。脂環状系炭化水素樹脂の例としては、スベントC₄~C₈の留分中のジエン成分を環化二量体化後重合させた樹脂、シクロペンタジエンなどの環状モノマーを重合させた樹脂、芳香族系炭化水素樹脂を核内水添した樹脂などが挙げられる。芳香族系炭化水素樹脂の例としては、ビニルトルエン、インデン、 α -メチルスチレン

などのC₉~C₁₀のビニル芳香族炭化水素を主成分として樹脂などが挙げられる。ポリテルペン系樹脂の例としては、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、ジペンテン重合体、テルペン-フェノール共重合体、 α -ピネン-フェノール共重合体などが挙げられる。ロジン類は、ガムロジン、ウッドロジン、トール油などのロジン及びその変性物であって、変性物としては水素添加、不均化、二量化、エステル化などの変性手段を施したものが例示できる。スチレン系炭化水素樹脂とはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、イソプロベニルトルエン等の重合体である。上記例示の粘着付与樹脂は、無水マレイン酸、マレイン酸エステルなどでグラフト変性したものであってもよい。

これらの粘着付与樹脂の中では、(B₁)成分との相溶性からみて脂肪族系炭化水素樹脂もしくは脂環状系炭化水素樹脂を用いるのが好ましい。(B₁)成分と(B₂)成分の配合比率は、前者70~95重合体、好ましくは80~90重量%に対し、後者

5~30重量%、好ましくは10~20重量%である。(B₂)成分の配合比率が上記範囲より少なくなると層間接着力が大きな値とならず、とくに各層の厚みが薄いフィルム状積層体において、大きな問題となる。またその配合比率を多くしすぎるとMFRが高くなりすぎ、共押出による積層体の製造が難しく、また樹脂の蠕変力が低下しフィルム屈曲後の層間接着力が低下する。

本発明においては前記(B)層に隣接してさらに結晶性エチレン系重合体層(C)を形成させる。結晶性エチレン系重合体は、通常結晶化度が40%以上のもので、高圧法ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、高・中密度ポリエチレン、酢酸ビニルや(メタ)アクリル酸エステルなどを少量共重成分として含む高圧法エチレン共重合体などである。これらの中では、成形性、価格、熱安定性等の理由で高圧法ポリエチレンあるいは直鎖低密度ポリエチレンを用いるのが好ましい。これらの結晶性エチレン系重合体としては、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが

0.5~100g/10分、とくに1.0~10g/10分のものを用いるのが好ましい。

本発明の積層体は、共押出法によって製造することができる。各層の厚みは任意であるが、(A)変性PET層を5~40 μ m、好ましくは10~20 μ m、(B)エチレン重合体組成物層を2~30 μ m、好ましくは5~20 μ m、(C)結晶性エチレン系重合体層を5~40 μ m、好ましくは10~20 μ mとなるようにするのが望ましい。かかる層構成を採ることにより、共押出法により積層しても、層間接着力、とくに高温時における層間接着力が優れているのみならず、冷却時の樹脂の収縮差に基づく積層体のカール傾向を無視できる程度に抑えることができる。また積層体が適度な柔軟性と膜の強さを備えており、取り扱いが容易である。またこのような積層体を(A)層同志でヒートシールする場合、単層の変性PET同志でヒートシールする場合に比較してもシールのばらつきがなく、安定したシールが得られる。さらに折り曲げ加工におけるピンホール発生傾向を著

しく低減させることができる。このフィルムの内外各層には、必要に応じて酸化防止剤やスリップ性付与剤の添加剤を加えることができる。

本発明積層体はそのままでも各種の包装材料として使用することができるが、さらに、本発明積層体の結晶性エチレン系重合体層(C)に接着剤層を介して、紙、アルミニウム、ナイロン、PETなどの基材を接着して多層の包装材料の製造に利用することができる。この際、本発明の積層体は、積層加工の容易な結晶性エチレン系重合体層を有しているのので、ドライラミネーションやサンドイッチラミネーションの方法で容易に目的とする多層包装材料を得ることができる。例えば紙層を含む基材に上述の如く本発明の積層体を積層して得られる多層包装材料は紙容器素材として利用できる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、保香性、ヒートシール性、耐ビンホール性、ホット充填性に優れた積層体が提供できる。この積層体はそのまま、好ましくは

学製アルコンP-125) 15重量%とを予め混合して65mmφ単軸押出機に供給し200℃で熔融混合造粒した。この混合物をB層用樹脂とした。

A層用樹脂としてはイソフタル酸を10モル%含む変性ポリエチレンテレフタレート(イソフタル酸/テレフタル酸/エチレングリコール=10/40/50モル比)を用い、C層用樹脂としてはMFR1.6g/10分の高圧法低密度ポリエチレンを用いた。

上記A、B、Cの樹脂を3層用キャストフィルム成形機に供給しフィードブロックを用いて3層フィルムを得た。フィルム成形条件は以下の通りである。

	押出機 mm	樹脂 温度 ℃	フィード ブロック 温度 ℃	ダイス 温度 ℃
A層	65	270	270	260
B層	50	230	260	
C層	50	230	260	

他の基材にさらに積層することによって各種の包装材料として、特に香気成分を有する飲食物などの包装に好適に使用することができる。

〔実施例〕

実施例1

1-ブテン含有量が15モル%であるエチレン・1-ブテン共重合体(EBR、結晶化度10%、MFR3.5g/10分)100重量部に無水マレイン酸(MAH)0.5重量部、ラジカル重合開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサノ-3を0.10重量部添加し、この配合物を押出機(40mmφ押出機、L/D=28、変性温度200~240℃、スクリー回転数40/分)中で混練し、無水マレイン酸グラフト変性エチレン・1-ブテン共重合体を合成した。

この無水マレイン酸変性物30重量%と、直鎖低密度ポリエチレン(4-メチル-1-ペンテン共重合品、密度0.910g/cm³、MFR2g/10分)55重量%及び水添石油樹脂(荒川化

フィルム成形速度: 20m/min

フィルム総厚みと厚み比率

総厚み : 50μm

各フィルム層の厚み比率:

$$A/B/C = 1/1/1$$

得られたフィルムのA層(変性PET層)とB層(接着性樹脂層)間の常温(23℃)、高温(60℃)下での層間接着力を表-1に、フィルムの破断点強度及び破断点伸びを表-2に、更に変性PET面同志をシール層としたヒートシール強度を表-3に示す。

表1~表3の結果から明らかなようにA層とB層間は一般包装材料として十分な接着力を有しており高温(60℃)下でも良好な接着力を有している。また変性PET単層フィルムでは伸びが0であるのに対し、本発明の3層フィルムは適度の伸びを有しており、そのヒートシール強度は低温から高温まで広いシール温度範囲に於て安定している。

実施例2

C層用樹脂としてエチレン-メタクリル酸共重合体(メタクリル酸9重量%、MFR3g/10分)を用いた以外は実施例1と全く同様にフィルムを作成し、評価した。結果を表-1~表-3に示す。このフィルムも常温及び高温における層間接着力、フィルムの破断点伸び、ヒートシール強度等、シール層用材料として良好な性能を有している。

比較例1

実施例1で用いた無水マレイン酸グラフト変性エチレン-1-ブテン共重合体30重量%と、プロピレン20モル%のエチレン-プロピレン共重合体(EPR、結晶化度3%、MFR1.0g/10分)55重量%及び水添石油樹脂(荒川化学製アルコンP-125)15重量%とを予め混合して、65mmφ単軸押出機に供給し200℃で熔融混合造粒した。この混合物をB層用樹脂とした以外は実施例-1と同様にフィルム成形し、3層キャストフィルムを得た。フィルムの総厚みは50μm、各フィルム層の厚み構成比はA/B/

多い柔軟包装材のシール層としては不充分である。

表-1

A(変性PET)/B(接着樹脂)/C(エチレン系重合体)3層フィルムにおけるA/B間の層間接着力

フィルム総厚み 50μm

各フィルム層の厚み比率A/B/C=1/1/1

	層間接着力 N/15mm	
測定温度(℃)	23	60
実施例-1	5.2	4.0
実施例-2	4.8	3.5
比較例-1	5.4	0.8
比較例-2	2.5	-

剥離速度300mm/min

以下余白

C=1/1/1である。

このフィルムのA層(変性PET層)とB層(低結晶性接着樹脂層)間の常温(23℃)、高温(60℃)における層間接着力を表-1に示す。このフィルムは常温では充分な接着力を示すが、高温においては接着力が著しく低下し、ホット充填時の耐熱接着性が要求される包装容器の内層としては不充分である。

比較例2

実施例1における無水マレイン酸グラフト変性物(無水マレイン酸変性EBR)30重量部と直鎖低密度ポリエチレン70重量部とを熔融混合造粒してB層用樹脂とした以外は実施例-1と同様にフィルム成形し、3層キャストフィルムを得た。フィルムの総厚みは50μm、各フィルム層の厚み構成比はA/B/C=1/1/1である。

このフィルムのA層(変性PET層)とB層間の常温時における層間接着力を表-1に示す。

このフィルムのA層とB層間の常温時における接着力は低く、繰り返し屈曲が加えられることの

表-2

フィルムの破断点強度と破断点伸び

フィルム総厚み 50μm

各フィルム層の厚み比率A/B/C=1/1/1

	強度MPa		伸び%	
	縦	横	縦	横
実施例-1	38	37	380	420
実施例-2	35	35	410	450

測定条件: JIS K-6781に準拠

引張り速度500mm/min

表-3

ヒートシール強度

フィルム総厚み 50μm

各フィルム層の厚み比率A/B/C=1/1/1

	ヒートシール強度N/15mm			
シール温度℃	130	150	170	190
実施例-1	12.5	15.3	16.0	16.5
実施例-2	12.2	15.1	16.3	16.2

特開平4-97841 (7)

ヒートシール機器、東洋精機製バーシーラー

ヒートシール条件

シール圧力 2 kg/cm^2 実圧

シール時間 0.7 sec

剥離速度 300 mm/min

特許出願人 三井・デュボンポリケミカル

株式会社

代理人 弁理士 山口 和

